

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Februar 2001 (22.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/12736 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 151/08,
183/10, 143/04

Münster (DE). ZUMBRINK, Andrea [DE/DE]; Antoniusstr. 17 A, 48734 Reken (DE). SILBER, Stefan [DE/DE]; Hermann-Schumacher-Str. 20, 47807 Krefeld (DE). FARWICK, Thomas [DE/DE]; Sandbreite 9a, 48727 Billerbeck (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07990

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. August 2000 (16.08.2000)

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 38 759.1 16. August 1999 (16.08.1999) DE

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE). GOLDSCHMIDT AG [DE/DE]; Goldschmidtstr. 100, 45127 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÖCKRATH, Ulrike [DE/DE]; Vikarsbusch 8, 48308 Senden (DE). BAUMGART, Hubert [DE/DE]; Am Dornbusch 44a, 48163

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COATING MATERIAL AND ITS USE FOR PRODUCING HIGHLY SCRATCH RESISTANT MULTILAYER TRANSPARENT LACQUERS

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSSTOFF UND SEINE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG HOCHKRAZTFESTER MEHRSCICHTIGER KLARLACKIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a coating material which can be hardened thermally and, optionally, by using actinic radiation. Said coating material contains: A) a binding agent comprising at least two functional groups (a1) which can enter into thermal cross-linking reactions with complementary functional groups (b1) in cross-linking agent (B), and; (B) at least one cross-linking agent comprising at least two functional groups (b1) which can enter into thermal cross-linking reactions with complementary functional groups (a1) in binding agent (A). At least one binding agent (A) contains, in an integrally polymerized manner, at least one olefinically unsaturated polysiloxane macromonomer which contains, in the statistical mean, at least 3.0 double bonds per molecule. The invention also relates to the use of the coating material for producing highly scratch resistant multilayer transparent lacquers.

(57) Zusammenfassung: Thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härthbarer Beschichtungsstoff, welcher A) mindestens ein Bindemittel mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (a1), welche mit komplementären funktionellen Gruppen (b1) im Vernetzungsmittel (B) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können, und B) mindestens ein Vernetzungsmittel mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (b1), welche mit den komplementären funktionellen Gruppen (a1) im Bindemittel (A) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können, enthält, wobei mindestens ein Bindemittel (A) mindestens ein olefinisch ungesättigtes Polysiloxanmakromonomer, welches im statistischen Mittel mindestens 3,0 Doppelbindungen pro Molekül aufweist, einpolymerisiert enthält; sowie die Verwendung des Beschichtungsstoffs für die Herstellung hochkraztfester mehrschichtiger Klarlackierungen.



WO 01/12736 A1

Beschichtungsstoff und seine Verwendung zur Herstellung hochkratzfester mehrschichtiger Klarlackierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen thermisch sowie gegebenenfalls mit
5 aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff sowie eine hiermit hergestellte
neue hochkratzfeste mehrschichtige Klarlackierung. Außerdem betrifft die
vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen hochkratzfesten mehrschichtigen
Klarlackierung in der Automobilerst- und -reparaturlackierung, der industriellen
Lackierung, inclusive Coil Coating und Container Coating, der Kunststofflackierung
10 und der Möbellackierung. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein neues
Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Klarlackierungen und farb- und/oder
effektgebenden Mehrschichtlackierungen.

Automobilkarosserien, Kunststoffteile für Automobile oder Haushaltsgeräte und
15 industrielle Bauteile werden heutzutage durch eine Klarlackierung geschützt. Hierbei
kann die Klarlackierung als alleinige Lackschicht verwendet werden oder die oberste
Schicht einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung bilden.
Insbesondere Automobilkarosserien sind größtenteils mit einer solchen farb- und/oder
effektgebenden Mehrschichtlackierung versehen.

20 Die Anforderungen an die Beständigkeit von Lackierungen, welche der Witterung,
insbesondere der Sonneneinstrahlung und dem sauren Regen, ausgesetzt sind und
zudem auch noch häufiger mechanischer Beanspruchung, insbesondere durch
Waschbürstenreinigungsanlagen, werden stetig höher. Dies gilt ganz besonders für
25 die Fahrzeuglackierungen, welche diese Anforderungen erfüllen und zusätzlich noch
höchste optische Ansprüche an Glanz, Oberflächenglätte und Farbe befriedigen
müssen.

Bisher wurde dieses Problem dadurch gelöst, daß entsprechend den gestiegenen Anforderungen an die Umweltverträglichkeit eine insbesondere aus wäßrigen Beschichtungsstoffen aufgebaute Mehrschichtlackierung auf die Substrate appliziert wird. Im Falle von Metallsubstraten wird diese bekanntermaßen aus einem wäßrigen Elektrotauchlack, einem Wasserfüller, einem Basislack, insbesondere einem 5 Wasserbasislack, und einem lösemittelhaltigen Klarlack hergestellt. Der Elektrotauchlack und der Wasserfüller werden jeweils nach ihrer Applikation eingebrannt und bilden dann die Grundierung. Hierauf wird der Basislack, insbesondere der Wasserbasislack, appliziert und zwischengetrocknet. Auf diese noch 10 nicht ausgehärtete Schicht wird der Klarlack aufgetragen, wonach die beiden Schichten gemeinsam gehärtet werden (Naß-in-naß-Verfahren). Werden Kunststoffe als Substrate verwendet, werden bekanntermaßen an Stelle der Elektrotauchlacke Hydrogrundierungen angewandt.

15 Das Naß-in-naß-Verfahren für die Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen ist beispielsweise in den Patentschriften US-A-3,639,147, DE-A-3 3 33 072, DE-A-38 14 853, GB-A-2 012 191, US-A-3,953,644, EP-A-0 260 447, DE-A-39 03 804, EP-A-0 320 552, DE-A-36 28 124, US-A-4,719,132, EP-A-0 297 576, EP-A-0 069 936, EP-A-0 089 497, EP-A-0 195 931, EP-A-0 20 228 003, EP-A-0 038 127 und DE-A-28 18 100 beschrieben.

Für das optische oder visuelle Erscheinungsbild und die Witterungsbeständigkeit sind vor allem die beiden obersten Schichten der Mehrschichtlackierung verantwortlich. So gibt der Basislack, insbesondere Wasserbasislack, der Mehrschichtlackierung die 25 Farbe und/oder optischen Effekte wie Metallic-Effekte oder Interferenzeffekte, während der Klarlack neben der Kratz- und Etchbeständigkeit, d. h. die Beständigkeit gegen umweltbedingte schädigende Substanzen, für das sogenannte Appearance, d. h. der Glanz, die Brillanz und der Verlauf, sorgt. Wasserbasislack und

Klarlack müssen hierbei sehr fein aufeinander abgestimmt sein, um einen Verbund mit dem gewünschten vorteilhaften Eigenschaftsprofil zu liefern.

Wasserbasislacke sowie die entsprechenden Lackierungen, welche diesen
5 Anforderungen im wesentlichen gerecht werden, sind aus den Patentschriften EP-A-0
089 497, EP-A-0 256 540, EP-A-0 260 447, EP-A-0 297 576, WO 96/12747, EP-A-0
523 610, EP-A-0 228 003, EP-A-0 397 806, EP-A-0 574 417, EP-A-0 531 510, EP-
A-0 581 211, EP-A-0 708 788, EP-A-0 593 454, DE-A-43 28 092, EP-A-0 299 148,
EP-A-0 394 737, EP-A-0 590 484, EP-A-0 234 362, EP-A-0 234 361, EP-A-0 543
10 817, WO 95/14721, EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 649
865, EP-A-0 536 712, EP-A-0 596 460, EP-A-0 596 461, EP-A-0 584 818, EP-A-0
669 356, EP-A-0 634 431, EP-A-0 678 536, EP-A-0 354 261, EP-A-0 424 705, WO
97/49745, WO 97/49747 oder EP-A-0 401 565 bekannt.

15 Für die Herstellung von einschichtigen oder mehrschichtigen Klarlackierung werden
heutzutage die üblichen und bekannten Einkomponenten (1K)-, Zweikomponenten
(2K)-, Mehrkomponenten (3K, 4K)- Pulver- oder Pulverslurry-Klarlacke oder UV-
härtbare Klarlacke verwendet.

20 Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-
Klarlacke werden beispielsweise in den Patentschriften US-A-5,474,811, US-A-
5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0
594 068, EP-A-0 594 071, EP-A-0 594 142, EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0
596 460 oder WO 92/22615 beschrieben.

25

Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-42 22 194
oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“,
1990 bekannt.

Bei Pulverslurry-Lacken handelt es sich um Pulverlacke in Form wäßriger Dispersionen. Derartige Slurries sind beispielsweise in der US Patentschrift US-A-4,268,542 und den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 18 392.4 und DE-A-196 13 547 und der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-198 14 471.7 beschrieben.

UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 540 884, EP-A-0 568 967 oder US-A-4,675,234 hervor.

10 Jeder dieser Klarlacke weist spezifische Stärken und Schwächen auf. So erhält man mit Hilfe dieser Klarlacke Mehrschichtlackierungen, die den optischen Anforderungen genügen. Indes sind die kratzfesten Einkomponenten(1K)-Klarlacke manchmal nicht genügend witterungsbeständig, wogegen die witterungsbeständigen Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke oftmals nicht
15 genügend kratzfest sind. Manche Einkomponenten(1K)-Klarlacke sind zwar kratzfest und witterungsstabil, weisen aber in Kombination mit häufig angewandten Wasserbasislacken Oberflächenstörungen wie Schrumpf (wrinkling) auf.

Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke und UV-härtbare Klarlacke dagegen weisen
20 eine nicht völlig befriedigende Zwischenschichthaftung auf, ohne daß die Probleme der Kratzfestigkeit oder der Etchbeständigkeit völlig gelöst wären.

Aus der EP-A-0 568 967 ist ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen bekannt, bei dem eine thermisch härtbare Klarlackschicht
25 nach dem Naß-in-naß-Verfahren auf eine pigmentierte Basislackschicht aufgetragen wird, wonach die beiden Schichten in der Wärme gemeinsam ausgehärtet werden. Auf die ausgehärtete Klarlackschicht wird anschließend mindestens eine weitere Klarlackschicht auf der Basis von mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen aufgetragen und mit aktinischer Strahlung oder mit aktinischer

Strahlung und thermisch ausgehärtet. Dieses Verfahren liefert Klarlacküberzüge von hoher Chemikalienfestigkeit und optischer Qualität. Indes ist die Kratzfestigkeit nicht befriedigend.

- 5 Außerdem geht aus der EP-A-0 568 967 ein Verfahren hervor, bei dem ein mit aktinischer Strahlung härtpbarer Beschichtungsstoff auf die pigmentierte Basislacksschicht aufgetragen und ausgehärtet wird. Anschließend wird eine weitere Schicht desselben Beschichtungsstoffs appliziert und mit aktinischer Strahlung gehärtet. Es resultiert zwar eine hochglänzende Oberfläche ohne wahrnehmbare
- 10 Struktur, indes vergilbt der betreffende Klarlacküberzug. Auch die Kratzfestigkeit läßt nach wie vor zu wünschen übrig.

- In neuerer Zeit wurden sogenannte Sol-Gel-Klarlacke auf Basis von siloxanhaltigen Lackformulierungen entwickelt, die durch Hydrolyse und Kondensation von
- 15 Silanverbindungen erhalten werden. Diese Lacke, die als Überzugsmittel für Beschichtungen von Kunststoffen verwendet werden, werden beispielsweise in den deutschen Patentschriften DE-A-43 03 570, DE-A-34 07 087, DE-A-40 11 045, DE-A-40 25 215, DE-A-38 28 098, DE-A-40 20 316 oder DE-A-41 22 743 beschrieben.

- 20 Sol-Gel-Klarlacke verleihen Kunststoff-Substraten wie z. B. Brillengläsern oder Motorradhelm-Visieren eine sehr gute Kratzfestigkeit. Diese Kratzfestigkeit wird von den vorstehend beschriebenen bekannten OEM (Original Equipment Manufacturing)-Klarlacken, die üblicherweise bei der Erstlackierung von Fahrzeugen verwendet werden, nicht erreicht. Seitens der Automobilindustrie wird nun die Anforderung
- 25 gestellt, diese verbesserte Kratzfestigkeit auch auf die bei der Lackierung von Automobilen verwendeten Klarlacksschichten zu übertragen. Hierbei sollen vor allem die besonders stark beanspruchten Teile der Automobilkarosserien wie Motorhaube, Stoßfänger, Schweller oder Türen im Bereich der Türgriffe besser geschützt werden.

Der Ersatz der üblicherweise in der Automobillackierung eingesetzten OEM-Klarlacke oder OEM-Pulverslurry-Klarlacke durch Sol-Gel-Klarlacke ist indes nicht ohne weiteres möglich, weil sie hierfür z. B. zu spröde sind oder weil bei dem Versuch, sie an die OEM-Anforderungen anzupassen, häufig nur schlechte optische
5 Eigenschaften (Appearance) erzielt werden. Des weiteren können sie nicht in Dicken > 8 bis $10\text{ }\mu\text{m}$ appliziert werden. Außerdem können Bestandteile der Sol-Gel-Klarlacke bei ihrer Trocknung und/oder Härtung wegschlagen, d. h., sie werden vom Substrat absorbiert, wodurch die Härte der betreffenden Klarlackschichten verloren geht. Vor allem aber sind die Sol-Gel-Klarlacke zu teuer.

10

Der ökonomisch günstigere Einsatz der Sol-Gel-Klarlacke als zusätzliche Überzugsschicht über die bisher verwendeten Klarlacke ergibt Haftungsprobleme innerhalb der mehrschichtigen Klarlackierung zwischen der Klarlackschicht und der Sol-Gel-Schicht, die insbesondere nach Steinschlag und bei Belastung durch
15 Schweißwasser auftreten. Diese Probleme werden in manchen Fällen noch dadurch verstärkt, daß auch die Haftung zwischen der Klarlackschicht und dem Substrat in Mitleidenschaft gezogen wird.

Diese Probleme können bis zu einem gewissen Grad dadurch gelöst werden, daß man
20 die Klarlackschicht, welche mit dem Sol-Gel-Klarlack überzogen werden soll, nur teilweise aushärtet, so daß der Sol-Gel-Überzug bei dem gemeinsamen Aushärten gewissermaßen chemisch auf der Klarlackschicht verankert werden kann. Indes erfordert die zweite Klarlackschicht für ihre Aushärtung eine lange Ofentrocknungszeit, was ein erheblicher Nachteil ist.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff bereitzustellen, welcher eine neue mehrschichtige Klarlackierung liefert, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern in einfacher

Weise herstellbar, hochkratzfest, witterungsstabil, vergilbungsfrei, hart, flexibel und von Oberflächenstörungen frei ist, auf allen Substraten sowie innerhalb der Klarlackierung eine vorzügliche Haftung aufweist und sich in der für einen hervorragenden optischen Gesamteindruck notwendigen hohen Schichtdicke
5 herstellen läßt. Außerdem ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein neues Verfahren der Herstellung solcher mehrschichtiger Klarlackschichten aus mindestens einem neuen Beschichtungsstoff bereitzustellen.

Demgemäß wurde der neue thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung
10 härtbare Beschichtungsstoff gefunden, welcher

A) mindestens ein Bindemittel mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (a1), welche mit komplementären funktionellen Gruppen (b1) im Vernetzungsmittel (B) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können,
15 und

B) mindestens ein Vernetzungsmittel mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (b1), welche mit den komplementären funktionellen Gruppen (a1) im Bindemittel (A) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können,
20 sowie gegebenenfalls

C) mindestens einen Bestandteil, welcher mit aktinischer Strahlung vernetzbar ist
25

D) mindestens einen Photoinitiator,

E) mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung,

F) mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner;

5 G) mindestens ein Lackadditiv und/oder

H) mindestens ein organisches Lösemittel

enthält, wobei mindestens ein Bindemittel (A) mindestens ein olefinisch ungesättigtes Polysiloxanmakromonomer, welches im statistischen Mittel mindestens 3,0
10 Doppelbindungen pro Molekül aufweist, einpolymerisiert enthält.

Im folgenden wird der neue thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoff als „erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff“ bezeichnet.

15

Des weiteren wurde die neue hochkratzfeste mehrschichtige Klarlackierung KL für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat gefunden, welche herstellbar ist, indem man

20 (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert und

(1.1) partiell oder

25 (1.2) vollständig

aushärtet und

- (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff II auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert,

- 5 (3) wonach man

- (3.1) die Klarlackschichten I und II gemeinsam oder
(3.2) die Klarlackschicht II alleine

- 10 thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung aushärtet,

wobei der Beschichtungsstoff II und/oder der Beschichtungsstoff I, insbesondere der Beschichtungsstoff II, ein erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff ist.

- 15 Die neue hochkratzfeste mehrschichtige Klarlackierung KL wird im folgenden als die „erfindungsgemäße Klarlackierung KL“ bezeichnet.

- Des weiteren wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten mehrschichtigen Klarlackierung KL auf einem grundierten oder ungrundierten
20 Substrat gefunden, bei dem man

- (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert und

25

- (1.1) partiell oder
(1.2) vollständig

aushärtet und

- (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff II auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert,

5

- (3) wonach man

(3.1) die Klarlackschichten I und II gemeinsam oder

(3.2) die Klarlackschicht II alleine

10

thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung aushärtet,

wobei der Beschichtungsstoff II und/oder der Beschichtungsstoff I, insbesondere der Beschichtungsstoff II, ein erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff ist.

15

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von hochkratzfesten Klarlackierungen KL als „erfindungsgemäßes KL-Verfahren“ bezeichnet.

Außerdem wurde die neue hochkratzfeste farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung ML für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat gefunden, welche herstellbar ist, indem man

20

- (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,

25

(2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislackschicht III appliziert und

- 5 (2.1) für sich alleine partiell,
 (2.2) gemeinsam mit der Basislackschicht III partiell oder
 (2.3) gemeinsam mit der Basislackschicht III vollständig

thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung aushärtet und

10

(3) eine weitere Klarlackschicht II aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff II auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert,

15 (4) wonach man

(4.1) die Klarlackschichten I und II sowie die Basislackschicht III gemeinsam oder

(4.2) die Klarlackschicht II alleine

20

thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung aushärtet,

wobei der Beschichtungsstoff II und/oder der Beschichtungsstoff I, insbesondere der Beschichtungsstoff II, ein erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff ist.

25

Im folgenden wird die neue farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung ML als „erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung ML“ bezeichnet.

Darüber hinaus wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung ML auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat gefunden, bei dem man

- 5 (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,
- 10 (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislackschicht III appliziert und
 - (2.1) für sich alleine partiell,
 - 15 (2.2) gemeinsam mit der Basislackschicht III partiell oder
 - (2.3) gemeinsam mit der Basislackschicht III vollständigthermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung aushärtet und
- 20 (3) eine weitere Klarlackschicht II aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff II auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert,
- 25 (4) wonach man
 - (4.1) die Klarlackschichten I und II sowie die Basislackschicht III gemeinsam oder
 - (4.2) die Klarlackschicht II alleine

thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung aushärtet,

wobei der Beschichtungsstoff II und/oder der Beschichtungsstoff I, insbesondere der Beschichtungsstoff II, ein erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff ist.

5

Im folgenden das neue Verfahren zur Herstellung einer hochkratzfesten farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung ML als „erfindungsgemäßes ML-Verfahren“ bezeichnet.

- 10 Nicht zuletzt wurden grundierte oder ungrundierte Substrate gefunden, welche mit mindestens einer erfindungsgemäßen Klarlackierung KL und/oder mit mindestens einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML beschichtet sind.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „thermische Härtung“
15 die durch Hitze initiierte Härtung einer Lackschicht aus einem Beschichtungsstoff, bei der üblicherweise ein separat vorliegendes Vernetzungsmittel angewandt wird. Üblicherweise wird dies von der Fachwelt als Fremdvernetzung bezeichnet. Sind die Vernetzungsmittel in die Bindemittel bereits eingebaut, spricht man auch von Selbstvernetzung. Erfindungsgemäß ist die Fremdvernetzung von Vorteil und wird
20 deshalb bevorzugt angewandt.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung Elektronenstrahlung oder vorzugsweise UV-Strahlung zu verstehen. Die Härtung durch UV-Strahlung wird üblicherweise durch radikalische oder kationische
25 Photoinitiatoren initiiert und ist ihrem Mechanismus nach eine radikalische oder kationische Photopolymerisation.

Werden die thermische und die Härtung mit aktinischem Licht bei einem Beschichtungsstoff gemeinsam angewandt, spricht man auch von „Dual Cure“.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die komplexe Aufgabe, welche der Erfindung zugrunde liegt, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, der erfindungsgemäßen
5 Klarlackierung KL und der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML sowie der erfindungsgemäßen KL- und ML-Verfahren gelöst werden konnte. Besonders überraschend ist, daß nicht nur die Zwischenschichthaftung innerhalb der erfindungsgemäßen Klarlackierung KL, sondern auch die Haftung zu der Basislacksschicht III innerhalb der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML
10 weit über das bekannte Maß hinaus verbessert sind. Dabei weisen die erfindungsgemäße Klarlackierung KL und die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung ML hervorragende optische Eigenschaften auf, insbesondere eine hohe Fülle, hohe DOI-Werte, einen hohen Glanz und keine Vergilbung. Bei alledem sind die erfindungsgemäße Klarlackierung KL und die erfindungsgemäße
15 Mehrschichtlackierung ML von einer hervorragenden Witterungs- und Chemikalienstabilität. Nicht zuletzt aber sind sie außerordentlich kratzfest.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält als wesentlichen Bestandteil mindestens ein Bindemittel (A), welches mindestens ein olefinisch ungesättigtes
20 Polysiloxanmakromonomer, welches im statistischen Mittel mindestens 3,0 Doppelbindungen pro Molekül aufweist, einpolymerisiert enthält.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn das Polysiloxanmakromonomer im statistischen Mittel mindestens 4,0, besonders bevorzugt 5,0 und insbesondere 5,5
25 Doppelbindungen pro Molekül aufweist. Um die erfindungsgemäßen Vorteile zu erzielen, reichen in den allermeisten Fällen im statistischen Mittel 10,5, vorzugsweise 9,0, besonders bevorzugt 8,5 und insbesondere 8,0 Doppelbindungen pro Molekül aus. Besondere Vorteile werden erhalten, wenn das Polysiloxanmakromonomer im

statistischen Mittel 5,5 bis 6,5, insbesondere 6,0, Doppelbindungen pro Molekül enthält.

Erfindungsgemäß sind insbesondere Polysiloxanmakromonomere geeignet, die ein
5 zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 500 bis 100.000, bevorzugt von 1.000 bis 50.000, besonders bevorzugt 2.000 bis 30.000 und insbesondere 2.500 bis 20.000 Dalton aufweisen.

Besonders gut geeignet sind Polysiloxanmakromonomere, welche dreidimensional
10 vernetzt vorliegen.

Ganz besonders gut geeignet sind Polysiloxanmakromonomere der vorstehend beschriebenen Art, bei denen es sich um Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkyl-Aryl-, Alkyl-Cycloalkyl-, Cycloalkyl-Aryl- oder Arylsiloxanharze handelt. Vorteilhafterweise
15 enthalten die Alkylreste 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5 und insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome, die Cycloalkylreste 3 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 8 und insbesondere 5 bis 7 Kohlenstoffatome und die Arylreste 6 bis 12 und insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatome.

20 Von diesen Resten sind die Alkylreste von besonderem Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet. Hinsichtlich der Herstellung der Polysiloxanmakromonomeren und ihrer technischen Wirkungen in den Bindemitteln (A) und den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen erweisen sich Methylreste als ganz besonders vorteilhaft. Sie werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

25 Die olefinisch ungesättigten Doppelbindungen der erfindungsgemäß zu verwendenden Polysiloxanmakromonomeren befinden sich in Acryl-, Methacryl-, Ethacryl-, Vinyl-, Allyl- und/oder Crotonylgruppen. Von diesen bieten die Acryl-,

Methacryl- und die Vinylgruppen, insbesondere aber die Acrylgruppen, besondere Vorteile und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

Die Herstellung der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Polysiloxanmakromonomeren erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Polysiloxanchemie. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polysiloxanmakromonomeren sind außerdem am Markt erhältlich und werden beispielsweise von der Firma Tego Chemie Service GmbH unter dem Handelsnamen Tego® LA-S 517 vertrieben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittel (A) können die Polysiloxanmakromonomeren in breit variierenden Mengen einpolymerisiert enthalten. Aufgrund ihrer hohen Funktionalität von im Mittel mehr als 3,0 Doppelbindungen pro Molekül reicht in den allermeisten Fällen ein Anteil bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zum 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-% und insbesondere bis zu 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Bindemittel (A), aus, um die erfindungsgemäßen technischen Effekte und Vorteile zu erzielen. Hierbei erweist es sich erfindungsgemäß als ganz besonderer Vorteil, daß bereits Mengen von mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,08 Gew.-% und insbesondere mindestens 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Bindemittel (A), die erfindungsgemäßen technischen Effekte und Vorteile hervorrufen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittel (A) enthalten mindestens zwei, insbesondere mindestens drei funktionelle Gruppen (a1), welche mit komplementären funktionellen Gruppen (b1) im Vernetzungsmittel (B) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können.

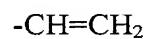
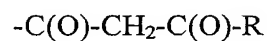
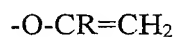
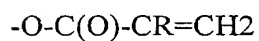
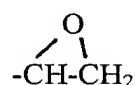
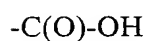
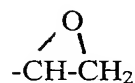
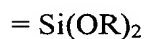
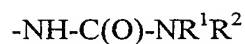
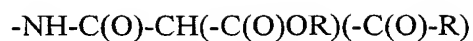
Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (a1) und (b1), welche Vernetzungsreaktionen eingehen, sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R¹ und R² stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

10 **Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen (a1) und (b2) in**

Bindemittel (A) und Vernetzungsmittel (B)
oder
15 **Vernetzungsmittel (B) und Bindemittel (A)**

-SH	-C(O)-OH
-NH ₂	-C(O)-O-C(O)-
20 -OH	-NCO
-O-(CO)-NH-(CO)-NH ₂	-NH-C(O)-OR
25 -O-(CO)-NH ₂	-CH ₂ -OH
	-CH ₂ -O-CH ₃
	-NH-C(O)-CH(-C(O)OR) ₂

18



- 25 Die Auswahl der jeweiligen komplementären Gruppen (a1) und (b2) richtet sich zum einen danach, daß sie bei der Lagerung keine unerwünschten Reaktionen eingehen und/oder gegebenenfalls die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren dürfen, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die thermische Härtung erfolgen soll.

Hierbei ist es, insbesondere im Hinblick auf thermisch sensible Substrate wie Kunststoffe, erfindungsgemäß von Vorteil, einen Temperaturbereich zu wählen, welcher 100 °C, insbesondere 80 °C nicht überschreitet. Im Hinblick auf diese
5 Rahmenbedingungen haben sich Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen oder Carboxylgruppen und Epoxygruppen als komplementäre funktionelle Gruppen als vorteilhaft erwiesen, weswegen sie in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, welche als Zwei- oder Mehrkomponentensysteme vorliegen, erfindungsgemäß bevorzugt angewandt werden. Besondere Vorteile resultieren, wenn die
10 Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen (a1) und die Isocyanatgruppen als funktionelle Gruppen (b2) verwendet werden.

Können höhere Vernetzungstemperaturen, beispielsweise von 100 °C bis 180 °C, angewandt werden, kommen als erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe auch
15 Einkomponentensysteme in Betracht, worin die funktionellen Gruppen (a1) vorzugsweise Thio-, Amino-, Hydroxyl-, Carbamat-, Allophanat-, Carboxy-, und/oder (Meth)acrylatgruppen, insbesondere aber Hydroxylgruppen und die funktionellen Gruppen (b1) vorzugsweise Anhydrid-, Carboxy-, Epoxy-, blockierte Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methylolether-, Siloxan-, Amino-, Hydroxy-
20 und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen sind.

Somit handelt es sich bei den erfindungsgemäß bevorzugten Bindemitteln (A) um hydroxylgruppenhaltige oligomere oder polymere Harze.

25 Beispiele geeigneter erfindungsgemäß besonders bevorzugter Bindemittel (A) sind hydroxylgruppenhaltige lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, Polyester, Alkyde, Aminoplastharze, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte,

(Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe, von denen die Acrylatcopolymerisate, die Polyester, die Polyurethane, die Polyether und die Epoxidharz-Amin-Addukte, insbesondere aber die Acrylatcopolymerisate, besonders vorteilhaft sind und deshalb besonders bevorzugt verwendet werden.

5

Im Falle von Bindemitteln für wäßrige Lacke enthalten die Bindemittel ionische oder nichtionische Gruppen, welche eine Wasserlöslichkeit oder Wasserdispergierbarkeit gewährleisten.

- 10 Besonders bevorzugte Acrylatcopolymerisate (A) sind herstellbar, indem (m1) 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, (m2) 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, eines von (m1) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder
- 15 Methacrylsäure mit vorzugsweise mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, 0,01 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, des erfindungsgemäß zu verwendenden Polysiloxanmakromonomeren, (m3) 0 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-%, einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und
- 20 (m4) 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-%, eines von (m1), (m2) und (m3) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomers oder eines Gemisches aus solchen Monomeren zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 8, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140, vorzugsweise 80 bis 120, und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise
- 25 2.000 bis 5.000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (m1), (m2), (m3) und (m4) stets 100 Gew.-% ergibt.

Die Herstellung der bevorzugt eingesetzten Acrylatcopolymerisate (A) kann nach allgemein gut bekannten Polymerisationsverfahren in Masse, Lösung oder Emulsion

erfolgen. Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyacrylatharzen sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben (vgl. z.B.: Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seite 24 bis 255 (1961)).

- 5 Weitere Beispiele geeigneter (Co)Polymerisationsverfahren für die Herstellung der Acrylatcopolymerisate (A) werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554 783, WO 95/27742, DE-A-38 41 540 oder WO 82/02387 beschrieben.
- 10 Vorteilhaft sind Taylorreaktoren, insbesondere für die Copolymerisation in Masse, Lösung oder Emulsion.

- Taylorreaktoren, die der Umwandlung von Stoffen unter den Bedingungen der Taylorströmung dienen, sind bekannt. Sie bestehen in wesentlichen aus zwei
- 15 koaxialen konzentrisch angeordneten Zylindern, von denen der äußere feststehend ist und der innere rotiert. Als Reaktionsraum dient das Volumen, das durch den Spalt der Zylinder gebildet wird. Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit ω_i des Innenzylinders treten einer Reihe unterschiedlicher Strömungsformen auf, die durch eine dimensionslose Kennzahl, die sogenannte Taylor-Zahl Ta , charakterisiert sind.
- 20 Die Taylor-Zahl ist zusätzlich zur Winkelgeschwindigkeit des Rührers auch noch abhängig von der kinematischen Viskosität ν des Fluids im Spalt und von den geometrischen Parametern, dem äußeren Radius des Innenzylinders r_i , dem inneren Radius des Außenzylinders r_a und der Spaltbreite d , der Differenz beider Radien, gemäß der folgenden Formel:

25

$$Ta = \omega_i r_i d \nu^{-1} (d/r_i)^{1/2} \quad (I)$$

mit $d = r_a - r_i$.

Bei niedriger Winkelgeschwindigkeit bildet sich die laminare Couette-Strömung, eine einfache Scherströmung, aus. Wird die Rotationsgeschwindigkeit des Innenzylinders weiter erhöht, treten oberhalb eines kritischen Werts abwechselnd entgegengesetzt rotierende (kontrarotierende) Wirbel mit Achsen längs der Umfangsrichtung auf.

5 Diese sogenannten Taylor-Wirbel sind rotationssymmetrisch und haben einen Durchmesser, der annähernd so groß ist wie die Spaltbreite. Zwei benachbarte Wirbel bilden ein Wirbelpaar oder eine Wirbelzelle.

Dieses Verhalten beruht darauf, daß bei der Rotation des Innenzylinders mit

10 ruhendem Außenzylinder die Fluidpartikel nahe des Innenzylinders einer stärkeren Zentrifugalkraft ausgesetzt sind als diejenigen, die weiter vom inneren Zylinder entfernt sind. Dieser Unterschied der wirkenden Zentrifugalkräfte drängt die Fluidpartikel vom Innen- zum Außenzylinder. Der Zentrifugalkraft wirkt die Viskositätskraft entgegen, da bei der Bewegung der Fluidpartikel die Reibung

15 überwunden werden muß. Nimmt die Rotationsgeschwindigkeit zu, dann nimmt auch die Zentrifugalkraft zu. Die Taylor-Wirbel entstehen, wenn die Zentrifugalkraft größer als die stabilisierende Viskositätskraft wird.

Bei der Taylor-Strömung mit einem geringen axialen Strom wandert jedes

20 Wirbelpaar durch den Spalt, wobei nur ein geringer Stoffaustausch zwischen benachbarten Wirbelpaaren auftritt. Die Vermischung innerhalb solcher Wirbelpaare ist sehr hoch, wogegen die axiale Vermischung über die Paargrenzen hinaus nur sehr gering ist. Ein Wirbelpaar kann daher als gut durchmischter Rührkessel betrachtet werden. Das Strömungssystem verhält sich somit wie ein ideales Strömungsrohr,

25 indem die Wirbelpaare mit konstanter Verweilzeit wie ideale Rührkessel durch den Spalt wandern.

Von besonderem Vorteil sind hierbei Taylorreaktoren mit einer äußeren Reaktorwand und einem hierin befindlichen konzentrisch oder exzentrisch angeordneten Rotor,

einem Reaktorboden und einem Reaktordeckel, welche zusammen das ringspaltförmige Reaktorvolumen definieren, mindestens einer Vorrichtung zur Zudosierung von Edukten sowie einer Vorrichtung für den Produktablauf, wobei die Reaktorwand und/oder der Rotor geometrisch derart gestaltet ist oder sind, daß auf im
5 wesentlichen der gesamten Reaktorlänge im Reaktorvolumen die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt sind, d.h., daß sich der Ringspalt in Durchflußrichtung verbreitert.

Die eingesetzten Acrylatcopolymerisate (A) werden vorzugsweise mit Hilfe des
10 Lösungspolymerisationsverfahrens hergestellt. Hierbei wird üblicherweise ein organisches Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch vorgelegt und zum Sieden erhitzt. In dieses organische Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch werden dann das zu polymerisierende Monomergemisch sowie ein oder mehrere Polymerisationsinitiatoren kontinuierlich zugegeben. Die Polymerisation erfolgt bei
15 Temperaturen zwischen 100 und 160 °C, vorzugsweise zwischen 130 und 150 °C. Als Polymerisationsinitiatoren werden vorzugsweise freie Radikale bildende Initiatoren eingesetzt. Initiatorkraft und -menge werden üblicherweise so gewählt, daß bei der Polymerisationstemperatur während der Zulaufphase ein möglichst konstantes Radikalangebot vorliegt.

20

Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumyl-peroxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.- Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethyl- hexanoat oder tert.-Butylper-2-
25 ethylhexanoat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril oder C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether.

Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur, Zulaufzeit der Monomerenmischung, Menge und Art der organischen Lösemittel und

Polymerisationsinitiatoren, eventuelle Mitverwendung von Molekulargewichtsreglern, wie z.B. Mercaptanen, Thiolglykolsäureestern und Chlorwasserstoffen) werden so ausgewählt, daß die eingesetzten Polyacrylatharze ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise 2.000 bis 5.000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Eichsubstanz) aufweisen.

Die Säurezahl der erfindungsgemäß eingesetzten Acrylatcopolymerisate (A) kann vom Fachmann durch Einsatz entsprechender Mengen der Monomeren (m3) eingestellt werden. Analoges gilt für die Einstellung der Hydroxylzahl. Sie ist über die Menge an eingesetztem Monomer (m1) steuerbar.

Als Monomere (m1) kann im Prinzip jeder hydroxylgruppenhaltige Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, wie z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, insbesondere 4-Hydroxybutylacrylat; Hydroxyalkylester der Methacrylsäure, wie z.B. Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, insbesondere 4-Hydroxybutylmethacrylat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und Hydroxyalkylestern der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure.

Die Zusammensetzung der Monomeren (m1) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Monomeren (m1) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +70, vorzugsweise -30 bis +50°C erhalten wird. Die Glasübergangstemperatur kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der Formel

$$1/T_G = \sum_{n=1}^{n=x} W_n/T_{Gn}$$

- 5 T_G = Glasübergangstemperatur des Polymeren
 x = Anzahl der verschiedenen einpolymerisierten Monomere,
 W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers
 T_{Gn} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

10 näherungsweise berechnet werden.

Als Monomer (m2) kann im Prinzip jeder von (m1) verschiedene aliphatische oder cycloaliphatische Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt
 15 werden. Als Beispiele werden genannt: aliphatische Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit 4 bis 20 C-Atomen im Alkoholrest, wie z.B. n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl, 2-Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat sowie cycloaliphatische Ester der Acryl- und Methacrylsäure wie z. B. Cyclohexylacrylat und Cyclohexylmethacrylat. Die Zusammensetzung der Monomeren (m2) wird
 20 vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Monomeren (m2) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 60°C erhalten wird.

Als Monomer (m3) kann im Prinzip jede ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder
 25 eine Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt werden. Als Monomer (m3) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt.

Als Monomer (m4) kann im Prinzip jedes von (m1), (m2) und (m3) verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele für Monomere, die als Komponente (m4) eingesetzt werden können, werden genannt: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, 5 alpha-Alkylstyrol und Vinyltoluol, Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure, wie z.B. Methacrylamid und Acrylamid, Nitrile der Methacrylsäure und Acrylsäure; Vinylether und Vinylester oder Polysiloxanmakromonomere, wie sie in den Patentschriften DE-A-38 07 571, DE-A 37 06 095, EP-B-0 358 153, US-A 4,754,014, DE-A 44 21 823 oder WO 92/22615 beschrieben werden. Als Monomere (m4) 10 werden vorzugsweise vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Styrol eingesetzt. Die Zusammensetzung der Monomere (m4) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Monomeren (m4) ein Harz mit einer Glasübergangstemperatur von 70 bis 120, vorzugsweise 80 bis 100°C erhalten wird.

15 Vorteilhafterweise sind die Bindemittel (A) in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 70 Gew.-% und insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, enthalten.

20 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe enthält des weiteren mindestens ein Vernetzungsmittel (B), welches mindestens zwei, insbesondere drei, der vorstehend im Detail beschriebenen komplementären funktionellen Gruppen (b1) enthält.

25 Handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff um ein Zwei- oder Mehrkomponentensystem, werden Polyisocyanate und/oder Polyepoxide, insbesondere aber Polyisocyanate als Vernetzungsmittel (B) verwendet.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate (B) sind organische Polyisocyanate, insbesondere sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit
5 Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und insbesondere 100 bis 2000 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf
10 einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusinken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die Polyisocyanate (B) in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

15 Beispiele für geeignete Polyisocyanate (B) sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind auch die
20 isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate (B) sind Isocyanurat-, Biuret-,
25 Allophanat-, Iminooxadiazindon-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat,

dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (BIC), Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

Beispiele für geeignete Polyepoxide (B) sind alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol® der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol EX-411 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerolpolyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether).

Im Falle der Einkomponentensysteme werden Vernetzungsmittel (B) verwendet, welche bei höheren Temperaturen mit den funktionellen Gruppen der Bindemittel reagieren, um ein dreidimensionales Netzwerk aufzubauen. Selbstverständlich können solche Vernetzungsmittel (B) in untergeordneten Mengen in den Mehrkomponentensystemen mit verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „untergeordnete Menge“ einen Anteil, welcher die hauptsächliche Vernetzungsreaktion nicht stört oder gar ganz verhindert.

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) dieser Art sind blockierte Polyisocyanate. Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die vorstehend beschriebenen.

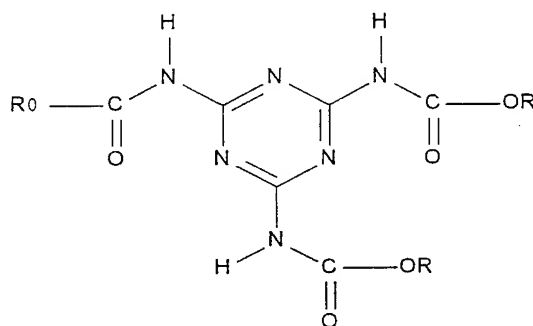
Beispiele für geeignete Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel wie

- 5 i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5- di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- 10 ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -Propiolactam;
- iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- 15 iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenmonopropylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, 20 Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- 25 v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;

- vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- 5 vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- 10 ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylen-thioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- 15 xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- xii) Imine wie Ethylenimin;
- 20 xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- 25 xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- xvi) substituierte Pyrazole, Ketoxime, Imidazole oder Triazole; sowie

Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.

- 5 Als Vernetzungsmittel (B) können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (TACT) der allgemeinen Formel



10

eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (B) werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder EP-A-0 624 577 beschrieben.

- 15 Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

- Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der
20 besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, als Vernetzungsmittel (B) verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Insbesondere kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind Siloxane, insbesondere Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder Dialkoxysilangruppe.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind Polyanhydride, insbesondere Polysuccinsäureanhydrid.

Die Menge der Vernetzungsmittel (B) in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff kann breit variieren und richtet sich insbesondere zum einen nach der Funktionalität der Vernetzungsmittel (B) und zum anderen nach der Anzahl der im Bindemittel (A) vorhandenen vernetzenden funktionellen Gruppen (a1) sowie nach der Vernetzungsdichte, die man erzielen will. Der Fachmann kann daher die Menge der Vernetzungsmittel (B) aufgrund seines allgemeinen Fachwissens, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher orientierender Versuche ermitteln. Vorteilhafterweise

ist das Vernetzungsmittel (B) in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, enthalten. Hierbei empfiehlt es sich des
5 weiteren, die Mengen an Vernetzungsmittel (B) und Bindemittel (A) so zu wählen, daß in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff das Verhältnis von funktionellen Gruppen (b1) im Vernetzungsmittel (B) und funktionellen Gruppen (a1) im Bindemittel (A) zwischen 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, besonders bevorzugt 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 liegt.

10

Wenn der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff nicht nur thermisch sondern auch mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung, härtpbar sein soll (Dual Cure), enthält er mindestens einen Bestandteil (C), welcher mit aktinischer Strahlung härtpbar ist.

15

Als Bestandteile (C) kommen grundsätzlich alle mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung, härtpbaren oligomeren und polymeren Verbindungen in Betracht, wie sie üblicherweise auf dem Gebiet der UV-härtpbaren oder mit Elektronenstrahlung härtpbaren Beschichtungsstoffe verwendet
20 werden.

Vorteilhafterweise werden strahlenhärtpbare Bindemittel als Bestandteile (C) verwendet. Beispiele geeigneter strahlenhärtpbarer Bindemittel (C) sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate,
25 Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate. Bevorzugt werden Bindemittel (C) eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate

und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt aliphatische Urethanacrylate, eingesetzt.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann desweiteren mindestens einen
5 Photoinitiator (D) enthalten. Wenn der Beschichtungsstoff bzw. die Klarlackschicht
zusätzlich mit UV-Strahlung vernetzt werden soll, ist die Verwendung eines
Photoinitiators (B) im allgemeinen notwendig. Sofern er mitverwendet wird, ist er in
dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff bevorzugt in Anteilen von 0,1 bis 10
Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 8 Gew.-% und insbesondere 2 bis 6 Gew.-%,
10 jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des erfindungsgemäßen
Beschichtungsstoffs, enthalten.

Beispiele geeigneter Photoinitiatoren (D) sind solche vom Norrish II-Typ, deren
Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-
15 Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen
Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte
und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen)
oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpp Lexikon »Lacke
und Druckfarben« Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446,
20 verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoinone oder Benzoinether oder
Phosphinoxide. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen
Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure
® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma BASF AG erhältlichen
Produkte eingesetzt werden.

25

Neben den Photoinitiatoren (D) können übliche Sensibilisatoren (D) wie Anthracen in
wirksamen Mengen verwendet werden.

Des weiteren kann der Beschichtungsstoff mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung (E) enthalten. Diese bilden ab 80 bis 120 °C Radikale, welche die Vernetzungsreaktion starten. Beispiele für thermolabile radikalische Initiatoren sind organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. C-C-spaltende Initiatoren sind besonders bevorzugt, da bei ihrer thermischen Spaltung keine gasförmigen Zersetzungsprodukte gebildet werden, die zu Störungen in der Lackschicht führen könnten. Sofern sie mit verwendet werden, liegen ihre Mengen im allgemeinen zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner (F) enthalten.

Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktivverdünner (F) sind verzweigte, cyclische und/oder acyclische C₉-C₁₆-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind, vorzugsweise Dialkyloctandiole, insbesondere die stellungsisomeren Diethyloctandiole.

Weitere Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktivverdünner (F) sind oligomere Polyole, welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbonen oder 7-Oxanorbonen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C₅-Schnitt);

Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender oligomerer Polyole weisen eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht M_w von 600 bis 1100 auf.

5 Weitere Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktivverdünner (F) sind hypervverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin, Ditrिमethyloläthan, Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan, Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder 2,2-Bis-
10 hydroxymethyl-butandiol-(1,4) (Homopentaerythrit). Die Herstellung dieser Reaktivverdünner kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hypervverzweigter und dendrimerer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F.
15 Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Reaktivverdünner (F) sind Polycarbonatdiole, Polyesterpolyole, Poly(meth)acrylatdiole oder hydroxylgruppenhaltige
20 Polyadditionsprodukte.

Beispiele geeigneter reaktiver Lösemittel, welche als Reaktivverdünner (F) verwendet werden können, sind Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether,
25 Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethyl-ether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Trimethylolpropan, 2-Hydroxypropionsäureethylester oder 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol, z.B. Isopropoxypropanol, genannt.

Als Reaktivverdünner (F), welche mit aktinischer Strahlung vernetzt werden können, werden beispielsweise die vorstehenden Detail beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Polysiloxanmakromonomeren, (Meth)Acrylsäure und deren sonstigen
5 Ester, Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbester, Vinylacetat, Vinylether, Vinylharnstoffe u.ä. eingesetzt. Als Beispiele seien Alkylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandioldi(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Styrol, Vinyltoluol,
10 Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dimethylacrylamid und Dicyclopentylacrylat, die in der EP-A-0 250 631 beschriebenen, langkettigen linearen
15 Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von 600 bis 2500. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine Polyoxibutylene Struktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecyl-
diacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist. Geeignet sind auch
20 Gemische der genannten Monomeren.

Bevorzugt werden als Reaktivverdünner (F) Mono- und/oder Diacrylate, wie z.B. Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Laromer® 8887 der Firma BASF AG und Actilane® 423 der Firma Akcros Chemicals Ltd., GB,
25 eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat eingesetzt.

Sofern sie mit verwendet werden, werden die Reaktivverdünner (F) in einer Menge von vorzugsweise 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 65 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, angewandt.

5

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens ein übliches und bekanntes Lackadditiv (G) in wirksamen Mengen, d.h. in Mengen vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 30 Gew.-% und insbesondere bis zu 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, enthalten.

10 Wesentlich ist, daß die Lackadditive (G) die Transparenz und Klarheit des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs nicht negativ beeinflussen.

Beispiele geeigneter Lackadditive (G) sind

- 15 - UV-Absorber;
- Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;
- Radikalfänger;
- 20 - Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat oder Lithiumdecanoat;
- Slipadditive;
- 25 - Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;

- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;
5
- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane;
10
- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- Verlaufmittel;
- 15 - filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- transparente Füllstoffe; hierzu wird auf das Römp Lexikon »Lacke und Druckfarben« Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen;
20
- Sag control agents wie Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen EP-A-192 304, DE-A-23 59 923, DE-A-18 05 693, WO 94/22968, DE-C-27 51 761, WO 97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben werden;
25
- Rheologiesteuernder Additive wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie

- Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;
- 5
- 10 - Flammenschutzmittel und/oder
- Mattierungsmittel.

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive (G) werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

15

Im Falle von nichtwäßrigen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen können diese 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-%, (bezogen auf den applikationsfertigen Beschichtungsstoff) organische Lösungsmittel (H) enthalten, wie z.B. aliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkylester der Essigsäure oder Propionsäure, Alkanole, Ketone, Glykolether und/oder Glykoletherester.

20

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann in unterschiedlichen Formen vorliegen.

25

So kann er bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile (A) und (B) sowie gegebenenfalls (C), (D), (E), (F), (G) und/oder (H) als flüssiger

Beschichtungsstoff vorliegen, welcher im wesentlichen frei von organischen Lösemitteln und/oder Wasser ist (100%-System).

Indes kann es sich bei dem Beschichtungsstoff um eine Lösung oder Dispersion der
5 vorstehend beschriebenen Bestandteile in organischen Lösemitteln (H) und/oder
Wasser handeln. Es ist ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen
Beschichtungsstoffs, daß hierbei Feststoffgehalte bis zu mehr als 80 Gew.-%,
bezogen auf den Beschichtungsstoff, eingestellt werden können.

10 Des weiteren kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff bei entsprechender
Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile ein Pulverklarlack sein. Zu
diesem Zweck kann der Bestandteil (B) mikroverkapselt sein, wenn es sich um ein
Polyisocyanat handelt. Dieser Pulverklarlack kann dann gegebenenfalls in Wasser
dispergiert werden, wodurch ein Pulverslurry-Klarlack resultiert.

15 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann ein Zwei- oder
Mehrkomponentensystem sein, bei dem zumindest der Bestandteil (B) getrennt von
den übrigen Bestandteilen gelagert und erst kurz vor der Verwendung zu diesen
hinzugegeben wird. In diesem Falle kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff
20 auch wäßrig sein, wobei der Bestandteil (B) vorzugsweise in einer ein Lösemittel (H)
enthaltenden Komponente vorliegt.

Des weiteren kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff Bestandteil eines
sogenannten Mischsystems oder Modulsystems sein, wie sie beispielsweise in den
25 Patentschriften DE-A-41 10 520, EP-A-0 608 773, EP-A-0 614 951 oder EP-A-0 471
972 beschrieben werden.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs aus seinen
Bestandteilen (A) und (B) sowie gegebenenfalls (C), (D), (E), (F), (G) und/oder (H)

weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver oder Extruder nach den für die Herstellung der jeweiligen Beschichtungsstoffe geeigneten Verfahren, wie sie beispielsweise in den eingangs
5 aufgeführten Patentschriften beschrieben werden.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff dient der Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlackierungen KL und Mehrschichtlackierungen ML auf grundierten oder ungrundierten Substraten.

10

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von Hitze und gegebenenfalls aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht, das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern,
15 Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel. Demnach ist die erfindungsgemäße Klarlackierung KL auch für Anwendungen außerhalb der Automobillackierung geeignet, insbesondere für die Lackierung von Möbeln und die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet sie
20 sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen oder Felgen. Insbesondere ist die erfindungsgemäße Klarlackierung KL als Überzug von Basislacken geeignet, vorzugsweise in der Automobilindustrie. Besonders geeignet ist sie als Klarlackierung über Wasserbasislacken auf Basis von Polyestern,
25 Polyurethanharzen und Aminoplastharzen, insbesondere im Rahmen der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML.

Mit der erfindungsgemäßen Klarlackierung KL oder der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML können insbesondere auch grundierte oder nicht

grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden
5 Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch die üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen.

10 Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen werden.

Die erfindungsgemäße Klarlackierung KL ist herstellbar, indem man in einem ersten
15 Verfahrensschritt mindestens eine Klarlackschicht I aus einem mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert.

Somit kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung lediglich eine Klarlackschicht I
20 aus dem Beschichtungsstoff I aufgetragen werden. Es können jedoch zwei oder mehr solcher Klarlackschichten I appliziert werden. Hierbei können jeweils unterschiedliche Beschichtungsstoffe I für den Aufbau der Klarlackschichten I angewandt werden. In den allermeisten Fällen wird indes das angestrebte Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Klarlackierung KL mit einer
25 Klarlackschicht I erzielt.

Die Klarlackschicht I wird in einer Naßschichtdicke aufgetragen, daß nach der Aushärtung in der fertigen erfindungsgemäßen Klarlackierung KL eine

Trockenschichtdicke von 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 55 und insbesondere 20 bis 35 μm resultiert.

Die Applikation des Beschichtungsstoffs I zum Zwecke der Herstellung der Klarlackschicht I kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühaufrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen. Die Applikationen kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °Celsius durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs I und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Beschichtungsstoff I nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem Beschichtungsstoff I selbst, betrieben wird.

Sofern der Beschichtungsstoff I auch mit aktinischer Strahlung härtbar ist, wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 nm oder unter Lichtausschluß durchgeführt. Hierdurch werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des Beschichtungsstoffs I und des Overspray vermieden.

Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Applikationsmethoden auch bei der Herstellung der Klarlackschicht II oder der Basislackschicht III sowie

gegebenenfalls weiterer Lackschichten im Rahmen der erfindungsgemäßen KL- und ML-Verfahren angewandt werden.

Erfindungsgemäß wird die Klarlackschicht I nach ihrer Applikation partiell oder
5 vollständig ausgehärtet.

Methodisch gesehen unterscheidet sich die partielle Aushärtung nicht von einer üblicherweise erfolgenden vollständigen Aushärtung einer Lackschicht. Es wird hierbei lediglich so lange vernetzt, daß die Klarlackschicht I einerseits eine für die
10 Zwecke der erfindungsgemäßen KL – oder ML-Verfahren ausreichende Dimensionsstabilität und andererseits genügend der vorstehend beschriebenen vernetzungsfähigen funktionellen Gruppen (a1) und (b2) (komplementäre funktionelle Gruppen) für die Nachvernetzung und für die Zwischenschichthaftung aufweist. Das Ausmaß der partiellen Aushärtung kann daher breit variieren und
15 richtet sich nach den Erfordernissen des jeweiligen Einzelfalls. Es kann indes vom Fachmann aufgrund seines allgemeinen Fachwissens und/oder anhand einfacher Vorversuche ermittelt werden. Vorzugsweise werden 0,5 bis 99,5, besonders bevorzugt 1 bis 99, ganz besonders bevorzugt 2 bis 90 und insbesondere 3 bis 80 Mol-% der in dem Beschichtungsstoff I vorhandenen vernetzungsfähigen
20 funktionellen Gruppen umgesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn die Klarlackschicht I nach ihrer partiellen Aushärtung noch klebrig ist.

Die Klarlackschicht(en) I kann oder können indes auch vollständig ausgehärtet werden. Anschließend kann die äußere Oberfläche der Klarlackschicht(en) I vor der
25 Applikation der Klarlackschicht II zur Verbesserung der Zwischenschichthaftung aufgeraut oder angeschliffen werden. Hierbei kommen die üblichen und bekannten Aufrauhmethoden wie Schleifen mit Sandpapier oder Stahlwolle oder Feilen oder Bürsten in Betracht. Indes ist es ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen KL-

und ML-Verfahren, daß ein Anschleifen der Klarlackschicht I im allgemeinen nicht notwendig ist.

Erfindungsgemäß kann die Klarlackschicht I thermisch oder mit aktinischer
5 Strahlung und thermisch partiell oder vollständig ausgehärtet werden.

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 30 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der
10 Klarlackschicht I oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel, Wasser oder Kohlendioxid, wenn der Beschichtungsstoff I mit überkritischem Kohlendioxid als Lösemittel appliziert worden ist. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 80 °Celsius unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Klarlackschicht I
15 eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

Die obligatorische thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung
20 stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C, besonders bevorzugt 80 bis 100 °C und insbesondere 90 bis 100 °C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 30 min. Werden Substrate verwendet, welche thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Vernetzung auch bei
25 Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 180 °C, vorzugsweise 160 °C und insbesondere 140 °C nicht zu überschreiten.

Sofern angewandt, erfolgt die Aushärtung mit aktinischer Strahlung mit UV-Strahlung oder Elektronenstrahlen. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen durchgeführt oder ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann
5 beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Klarlackschicht I gewährleistet werden.

Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

10

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen,
15 oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken wie Automobilkarosserien können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen-
20 oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten (partiell) ausgehärtet werden.

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints,
25 SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

Hierbei kann die (partielle) Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend

erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

Werden die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung zusammen
5 angewandt, können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden.
Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise
mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung
geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der
Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann
10 kann die Härtungsmethode, welche für den jeweiligen Einzelfall am vorteilhaftesten
ist, aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme
einfacher Vorversuche ermitteln.

Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Härtungsmethoden auch bei
15 der Herstellung der Klarlackschicht II oder der Basislackschicht III sowie
gegebenenfalls weiterer Lackschichten im Rahmen der erfindungsgemäßen KL- oder
ML-Verfahren angewandt werden.

In erfindungsgemäßer Verfahrensweise wird eine weitere Klarlackschicht II aus
20 einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren
Beschichtungsstoff II auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach
man - wenn die Klarlackschicht I partiell ausgehärtet wurde - die Klarlackschichten I
und II gemeinsam oder - wenn die Klarlackschicht I vollständig ausgehärtet wurde -
die Klarlackschicht II alleine thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer
25 Strahlung aushärtet, wobei auch hier die vorstehend beschriebenen Methoden und
Vorrichtungen zur Anwendung kommen.

Erfindungsgemäß handelt es sich bei dem Beschichtungsstoff I zur Herstellung der
Klarlackschicht I um den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff. In diesem Falle

kann der Beschichtungsstoff II zur Herstellung der Klarlackschicht II ein üblicher und bekannter Beschichtungsstoff sein, wie er in den eingangs aufgeführten Patentschriften beschrieben wird. Indes kann es sich auch bei dem Beschichtungsstoff II um einen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff handeln.

5

Bei dieser Variante der erfindungsgemäßen Klarlackierung KL und des erfindungsgemäßen KL-Verfahrens, bei welcher der Beschichtungsstoff I der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff und der Beschichtungsstoff II ein üblicher und bekannter Beschichtungsstoff ist, ergeben sich besondere Vorteile hinsichtlich

10 der Zwischenschichthaftung und der Haftung zum Substrat.

Wird bei dieser Variante der erfindungsgemäßen Klarlackierung KL und des erfindungsgemäßen KL-Verfahrens als Beschichtungsstoff II ebenfalls der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff II verwendet, ergeben sich zusätzlich ganz

15 besondere Vorteile hinsichtlich der Witterungsbeständigkeit und Kratzfestigkeit.

Die Klarlackschicht II wird in einer Naßschichtdicke aufgetragen, daß nach der Aushärtung in der fertigen erfindungsgemäßen Klarlackierung KL eine Trockenschichtdicke von 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 75, besonders bevorzugt 20

20 bis 55 und insbesondere 20 bis 35 µm resultiert.

In den allermeisten Fällen ist es indes für eine hervorragende Zwischenschichthaftung, Witterungsbeständigkeit und Kratzfestigkeit völlig ausreichend, wenn lediglich die Klarlackschicht II aus einem erfindungsgemäßen

25 Beschichtungsstoff II hergestellt wird und für die Herstellung der Klarlackschicht I ein herkömmlicher Beschichtungsstoff verwendet wird (zweite Variante der erfindungsgemäßen Klarlackierung KL und des erfindungsgemäßen KL-Verfahrens). Deswegen wird dieser Variante allein schon aus wirtschaftlichen Gründen auch häufig der Vorzug gegeben.

Das Verhältnis der Schichtdicken von Klarlackschicht I zu Klarlackschicht II kann breit variieren, indes ist es insbesondere bei der zweiten Variante auch aus wirtschaftlichen Gründen von Vorteil, wenn die Klarlackschicht I die dickere der
5 beiden Schichten ist.

Die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Klarlackierungen KL, welche vorzugsweise mit Hilfe des erfindungsgemäßen KL-Verfahrens hergestellt werden, können auch Bestandteil der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML sein.
10 Vorteilhafterweise werden diese mit Hilfe des erfindungsgemäßen ML-Verfahrens hergestellt.

Zu diesem Zweck wird oder werden die Klarlackschicht(en) I im ersten Verfahrensschritt nicht auf die grundierten oder ungrundierten Substrate, sondern auf
15 mindestens eine hierauf befindliche farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III appliziert.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die Klarlackschicht(en) I nach dem Naß-in-naß-
20 Verfahren auf die getrocknete oder abgelüftete, indes nicht ausgehärtete Basislackschicht III aufzutragen und entweder für sich alleine partiell, gemeinsam mit der Basislackschicht III partiell oder gemeinsam mit der Basislackschicht III thermisch und gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung vollständig auszuhärten. Erfolgt eine vollständige Aushärtung, kann die äußere Oberfläche der
25 Klarlackschicht(en) I vor der Applikation der Klarlackschicht II wie vorstehend beschrieben angeschliffen werden.

Hiernach wird erfindungsgemäß eine weitere Klarlackschicht II aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff II auf

die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert, wonach man – wenn die darunter liegenden Lackschichten noch nicht vollständig ausgehärtet wurden - die Klarlackschichten I und II sowie die Basislackschicht III gemeinsam oder – wenn diese Lackschichten bereits vollständig ausgehärtet wurden - die Klarlackschicht II
5 alleine thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung aushärtet.

Hierbei können die vorstehend beschriebenen Applikations- und Härtungsmethoden und –vorrichtungen zur Anwendung kommen.

10 Wie vorstehend bei der erfindungsgemäßen Klarlackierung KL und dem erfindungsgemäßen KL-Verfahren beschrieben, kann auch bei der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML und dem erfindungsgemäßen ML-Verfahren der Beschichtungsstoff II und/oder der Beschichtungsstoff I, insbesondere aber der Beschichtungsstoff II, ein erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff sein.

15 Als Beschichtungsstoff III für die Herstellung der Basislackschicht III kommen die üblichen und bekannten Basislacke, insbesondere Wasserbasislacke, in Betracht, wie sie in den eingangs aufgeführten Patentschriften beschrieben werden. Vorteilhafterweise werden die Beschichtungsstoffe III in einer Naßschichtdicke
20 appliziert, daß die Basislackschichten III nach ihrer vollständigen Aushärtung vorteilhafterweise eine Trockenschichtdicke von 5 bis 25 µm, besonders bevorzugt 10 bis 20 µm und insbesondere 12 bis 18 µm aufweisen.

Es kann indes auch der aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 844 286 bekannte
25 pigmentierte Pulverlack, welcher thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar ist, verwendet werden. Er enthält ein ungesättigtes Bindemittel und ein zweites hiermit copolymerisierbares Harz sowie einen Photoinitiator und einen thermischen Initiator und ist somit thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Die

Pulverbasislackschicht kann an der Oberfläche mit UV-Licht und in den substratnahen Bereichen thermisch gehärtet werden.

Die erfindungsgemäße Klarlackierung KL weist hervorragende optische, mechanische und chemische Eigenschaften auf. So ist sie frei von jeglichen Oberflächenstörungen wie Schrumpf (wrinkling). Sie ist von hervorragender Transparenz und Kratzfestigkeit. Delamination wegen mangelhafter Zwischenschichthaftung ist nicht zu beobachten. Die Etchbeständigkeit ist hervorragend. Somit eignet sich der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff in hervorragender Weise dazu, sämtliche herkömmlichen Klarlackierungen zu veredeln, ohne daß beim Kunden größere Umstellungen der Lackieranlagen notwendig werden. Dies stellt einen weiteren besonderen Vorteil der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML dar. Letztere weisen insbesondere eine hervorragende Brillanz der Farben und/oder eine hervorragende Ausprägung der optischen Effekte wie Metallic-, Perlglanz- oder Flop-Effekte auf.

Beispiele und Vergleichsversuche

Herstellbeispiele 1 bis 6

20

1. Die Herstellung eines erfindungsgemäß verwendbaren Polyacrylats (A)

In einem Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler, wurden 640,6 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 - 172°C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140 °C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140 °C wurden eine Monomermischung aus 597 g Ethylhexylacrylat, 173,2 g Hydroxyethylmethacrylat, 128,4 g Styrol, 385,2 g 4-Hydroxybutylacrylat und 3,2 g

eines hexaacrylatfunktionellen Polysiloxanmakromonomeren (Methylsiloxanharz Tego® LA-S 517 der Firma Tego Chemie Service GmbH; Wirkstoffgehalt: 60 Gew.-%) innerhalb von 4 Stunden und eine Initiatorlösung von 25,6 g t-Butylperethylhexanoat in 50 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb
5 von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatoranlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wurde die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden bei 140 °C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 65%, bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130 °C.

10

2. Die Herstellung eines herkömmlichen Polyacrylats (A)

Herstellbeispiel 1 wurde wiederholt, nur daß kein erfindungsgemäß zu verwendendes Polysiloxanmakromonomer eingesetzt wurde.

15

3. Die Herstellung eines Polyacrylats als Reibharz

In einem Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler, wurden 720 g einer
20 Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 - 172 °C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140 °C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140 °C wurden eine Monomermischung aus 450 g 2-Ethyl-hexylmethacrylat, 180 g n-Butylmethacrylat, 210 g Styrol, 180 g Hydroxiethylacrylat, 450 g 4-
25 Hydroxibutylacrylat und 30 g Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden und eine Initiatorlösung von 150 g t-Butylperethylhexanoat in 90 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatoranlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wurde die

Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140 °C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 65%, bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130 °C, eine Säurezahl von 15 und eine Viskosität von 3 dPas (gemessen an einer 60%igen Anlösung der Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel unter Verwendung eines ICI Platte-Kegel Viskosimeters bei 23 °C).

4. Die Herstellung einer Thixotropierpaste

In einer Laborrührwerksmühle der Firma Vollrath werden 800 g Mahlgut, bestehend aus 323.2 g des Polyacrylats gemäß Herstellbeispiel 3, 187.2 g Butanol, 200.8 g Xylol und 88.8 g Aerosil® 812 (Degussa AG, Hanau), zusammen mit 1100 g Quarzsand (Korngröße 0.7 - 1 mm) eingewogen und unter Wasserkühlung 30 Minuten angerieben.

5. Die Herstellung eines Vernetzungsmittels (B)

In einem 4l - Edelstahlreaktor wurden 40 Gewichtsteile Basonat® HI 190 B/S (Isocyanurat auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat der Firma BASF Aktiengesellschaft) und 16,4 Gewichtsteile Solventnaphtha eingewogen und auf 50°C erhitzt. Innerhalb von vier Stunden wurden 26,27 Gewichtsteile Diethylmalonat, 6,5 Gewichtsteile Acetessigsäureethylester und 0,3 Gewichtsteile Katalysatorlösung (Natriumethylhexanoat) gleichmäßig zudosiert. Im Anschluß daran wurde die Temperatur auf 70°C erhöht. Bei Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts von 5.900 bis 6.800 wurden 1,03 Gewichtsteile 1,4-Cyclohexyldimethanol während 30 Minuten bei 70°C unter Rühren zugegeben. Nach Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts von ≥ 13.000 wurden 5 Gewichtsteile n-Butanol zugegeben. Die Temperatur wurde dabei auf 50°C gesenkt, und das resultierende blockierte

Polyisocyanat mit n-Butanol auf einen theoretischen Festkörpergehalt von 68 Gew.-% angelöst.

6. Die Herstellung eines weiteren herkömmlichen Polyacrylat (A)

5

In einem Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler, wurden 720 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 - 172 °C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140 °C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140 °C wurden eine Monomermischung aus, 427,5 g n-Butylacrylat, 180 g n-Butylmethacrylat, 450 g Styrol, 255 g Hydroxyethylacrylat, 165 g 4-Hydroxybutylacrylat und 22,5 g Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden und eine Initiatorlösung von 120 g t-Butylperethylhexanoat in 90 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatoranlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wurde die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140 °C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 60%, bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130 °C, eine Säurezahl von 13 mg KOH/g, eine OH-Zahl von 116 mg KOH/g, eine Glasübergangstemperatur T_g von 3,23 °C und eine Viskosität von 9 dPas (gemessen an der 60%igen Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel unter Verwendung eines ICI Platte-Kegel Viskosimeters bei 23 °C).

25

Beispiel 1 und Vergleichsversuch V1

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Einkomponentenklarlacks (Beispiel 1) und eines nicht erfindungsgemäßen Einkomponentenklarlacks (Vergleichsversuch V1)

- 5 Ein erfindungsgemäßer Einkomponentenklarlack (Beispiel 1) und ein herkömmlicher Einkomponentenklarlack (Vergleichsversuch V1) wurden aus den in der Tabelle 1 aufgeführten Bestandteilen durch Vermischen hergestellt.

Tabelle 1: **Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Einkomponentenklarlacks (Beispiel 1) und des herkömmlichen Einkomponentenklarlacks (Vergleichsversuch V1)**

Bestandteile	Beispiel 1 (Gew.-Teile)	Vergleichsvers. V2 (Gew.-Teile)
<u>Bindemittel</u>		
Polyacrylat (A)		
gemäß Herstellbeispiel 2	34.7	50.0
20 Polyacrylat (A) gemäß		
Herstellbeispiel 1 (erfindungsgemäß)	15,3	--
Thixotropierpaste gemäß		
Herstellbeispiel 4	3.0	3.0
<u>Vernetzungsmittel</u>		
TACT	26.6	26.6
<u>Weitere Bestandteile</u>		

57

	Substit. Hydroxyphenyl- benztriazol (95%-ig in Xylol) (Tinuvin® 292 der Firma Ciba)	1.0	1.0
5	Aminoethermodifizierter -2,2,6,6-Tetramethyl- piperydylester(Tinuvin® 400 der Firma Ciba)	1.2	1.2
10	Handelsübliche Lösung eines polyethermodifizierten Polydimethylsiloxans (5 %ig in Xylol) Byk® 310 (Byk Chemie)	1.4	1.4
	Butyldiglykolacetat	5.5	5.5
	Butylglykolacetat	5.5	5.5
15	Solvesso® 150	5.8	5.8
Summe:		100	100

20 TACT = handelsübliches Tris(alkoxycarbonylamino)triazin von der Firma
CYTEC

Der erfindungsgemäße Klarlack des Beispiels 1 wies im DIN4-Becher bei 21 °C eine
Auslaufzeit von 23 s auf. Erfindungsgemäß wurde er als Klarlack II verwendet.

25

Der nicht erfindungsgemäße Klarlack des Vergleichsversuchs V1 wies im DIN4-
Becher bei 21 °C eine Auslaufzeit von 28 s auf.

Beispiel 2 und Vergleichsversuch V2

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML (Beispiel 2) und einer nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung (Vergleichsversuch V2)

5

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML des Beispiels 2 und der nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung des Vergleichsversuchs V2 wurde zunächst ein Klarlack I (Untergrundklarlack) durch Vermischen der in der Tabelle 2 angegebenen Bestandteile hergestellt.

10

Tabelle 2: Die Zusammensetzung des Klarlacks I

Bestandteile	Gew.- Teile
<hr/>	
Herkömmliches Polyacrylat gemäß Herstellbeispiels 6	43.4
Vernetzungsmittel gemäß Herstellbeispiel 5	9.0
Handelsübliches Butanol- verethertes Melamin-Form- aldehyd-Harz (60%-ig in Butanol/Xylol)	16.0
Setalux® C91756 (handelsübliches Thixotropierungsmittel	13.5

der Firma Akzo)

	Substituiertes Hydroxy-phenyltriazin (65 %ig in Xylol)	0.6
5	(Cyagard® 1164 L)	
	Aminoethermodifizierter -2,2,6,6-Tetramethyl-piperydiny-lester (Tinuvin® 123 der Firma Ciba)	0.8
10	Byk® 390 (Byk Chemie)	0.05
	Byk® 310 (Byk Chemie)	0.15
	Tego® LAG 502	0.2
	Butanol	11.4
15	Solventnaphtha®	2.5
	Xylol	0.9
	Butyldiglykolacetat	1.5

Summe: 100

20

Der Klarlack I wies im DIN4-Becher bei 21 °C eine Auslaufzeit von 46 s auf. Für die Applikation wurde er mit 8 Gewichtsteilen eines Verdünners (organisches Lösemittelgemisch) auf eine Auslaufzeit von 28 s eingestellt.

25 Zur Herstellung der Prüftafeln wurden nacheinander ein Elektrotauchlack (Trockenschichtdicke 22 µm) und ein Wasserfüller (FU63-9400 der Firma BASF Coatings AG) appliziert und eingebrannt (Trockenschichtdicke 30 µm). Hierbei wurde der Elektrotauchlack während 20 Minuten bei 170°C und der Füller während 20 Minuten bei 160°C eingebrannt. Anschließend wurde ein blauer Wasserbasislack

(Wasser-Percolor-Basislack FW 05-513P der Firma BASF Coatings AG mit einer Schichtdicke von 15 - 18 μm aufgetragen und 10 Minuten bei 80°C abgelüftet.

Anschließend wurde der Klarlack I (vgl. Tabelle 2) naß-in-naß appliziert und
5 während 30 Minuten bei 135 °C eingebrannt, so daß eine Trockenschichtdicke von 35 μm resultierte.

Für das Beispiel 2 wurden die so erhaltenen Prüftafeln ohne Zwischenschliff mit dem erfindungsgemäßen Klarlack II (vgl. Tabelle 1) überschichtet. Die resultierende
10 Klarlackschicht II wurde während 20 Minuten bei 140°C eingebrannt, so daß eine Trockenschichtdicke von 20 μm resultierte.

Für den Vergleichsversuch V2 wurden die Prüftafeln ohne Zwischenschliff mit dem nicht erfindungsgemäßen Klarlack (vgl. Tabelle 1) überschichtet. Die resultierende
15 Klarlackschicht II wurde ebenfalls während 20 Minuten bei 140°C eingebrannt, so daß eine Trockenschichtdicke von 20 μm resultierte.

Die Haftung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML des Beispiels 2 wurde nach 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur nach dem Gitterschnitttest
20 nach DIN 53151 (2 mm) [Note 0 bis 5] ermittelt. Es erfolgte keine Enthaftung: Note GT0. Demgegenüber kann es bei der nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung des Vergleichsversuchs V2 zur Enthaftung der Klarlackierung: Note GT4.

25 Die Kratzfestigkeit der Mehrschichtlackierung auf den Prüftafeln wurde nach 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur mit Hilfe des in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27 - 37, beschriebenen BASF-Bürstentests, der allerdings bezüglich des verwendeten

Gewichts (2000 g statt der dort genannten 280 g) abgewandelt wurde, folgendermaßen beurteilt:

Bei dem Test wurde die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer
5 Masse belastet wurde, geschädigt. Das Siebgewebe und die Lackoberfläche wurden
mit einer Waschmittel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wurde mittels eines
Motorantriebs in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und zurückgeschoben.

Der Prüfkörper war ein mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, 31 µm Maschenweite, Tg 50
10 °C) gespanntes Radiergummi (4,5 x 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratzrichtung).
Das Auflagegewicht beträgt 2000 g.

Vor jeder Prüfung wurde das Siebgewebe erneuert; dabei war die Laufrichtung der
Gewebemaschen parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wurde ca. 1 ml einer
15 frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radiergummi aufgebracht. Die
Umdrehungszahl des Motors wurde so eingestellt, daß in einer Zeit von 80 s 80 Doppelhübe
ausgeführt wurden. Nach der Prüfung wurde die verbleibende
Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült, und die Prüftafel wurden mit
Druckluft trockengeblasen. Gemessen wurde der Glanz nach DIN 67530 vor und
20 nach Beschädigung und nach Regenerierung (Reflow). Die Meßrichtung lag hierbei
senkrecht zur Kratzrichtung. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse werden in der Tabelle
3 einander gegenübergestellt. Sie belegen die überlegene Kratzfestigkeit und das
vorzügliche Reflow-Verhalten der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML.

Tabelle 3: Die Kratzfestigkeit nach dem Bürstentest und das Reflow-Verhalten

Eigenschaften	Beispiel 2	Vergleichsversuch V2
Ausgangsglanz:	87.5	88.2
Glanz nach Belastung bei Raumtemperatur:	79.2	73.3
Glanz nach zweistündiger Lagerung bei 40 °C:	83.5	76.4
Glanz nach zweistündiger Lagerung bei 60 °C:	83.8	78.3
Reflow 40 °C:	51.81	20.81
Reflow 60 °C:	55.42	33.56

Die Haftungseigenschaften der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML des Beispiels 2 und der nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung des Vergleichsversuchs V2 wurde mit Hilfe des Gitterschnitttests nach Belastung mit Kondenswasser ermittelt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 4. Sie untermauern erneut die überlegene Haftfestigkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML.

Tabelle 4: Kondenswasser-Konstantklimatetest (KK-Test)^{a)} und Haftungseigenschaften der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML des Beispiels 2 und der Mehrschichtlackierung des Vergleichsversuchs 2

5	Beispiel 2	Vergleichsvers.2
	<hr/>	
	Haftung nach dem	
	Gitterschnitttest ^{b)}	
	GT1	GT5
10	<hr/>	
	<p>a) übliches Verfahren zur Bewertung der Beständigkeit von Lackmaterialien gegenüber einer Belastung mit Dauerfeuchte (240 Stunden, 100% rel. Feuchte, 40°C, Details in der von der BASF Coatings AG erhältlichen Prüfvorschrift MKK0001A, Ausgabe A/14.05.1996). Die Auswertung erfolgt eine Stunde nach Abschluß der Schwitzwasserbelastung.</p>	
15		
	<p>b) Gitterschnitt nach DIN 53151 (2 mm) nach 240 Stunden SKK und 24 Stunden Regeneration; Note 0 bis 5: 0 = bester Wert; 5 = schlechtester Wert</p>	
20		

Beispiel 3 und Vergleichsversuch V3

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML (Beispiel
3) und einer nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung
(Vergleichsversuch V3)

Für die Ermittlung der Oberflächeneigenschaften wurde ein handelsüblicher schwarzer Wasserbasislack (FV95-9108 von BASF Coatings AG) auf vertikale Stahlbleche appliziert und während zehn Minuten bei 80 °C abgelüftet. Der Wasserbasislack wurde in einer Naßschichtdicke appliziert, daß die
5 Trockenschichtdicke nach dem Einbrennen bei 12 bis 15 µm lag.

Anschließend wurde der Klarlack I (vgl. Tabelle 2) naß-in-naß appliziert und während 30 Minuten bei 135 °C eingebrannt, so daß eine Trockenschichtdicke von 35 µm resultierte.

10

Für das Beispiel 3 wurden die so erhaltenen Prüftafeln ohne Zwischenschliff in vertikaler Stellung mit dem erfindungsgemäßen Klarlack II des Beispiels 1 (vgl. Tabelle 1) überschichtet. Die resultierende erfindungsgemäße Klarlackschicht II wurde während 20 Minuten bei 140°C eingebrannt, so daß eine Trockenschichtdicke
15 von 20 µm resultierte.

Für den Vergleichsversuch V3 wurden die Prüftafeln ohne Zwischenschliff in vertikaler Stellung mit dem nicht erfindungsgemäßen Klarlack des Vergleichsversuchs V1 (vgl. Tabelle 1) überschichtet. Die resultierende
20 erfindungsgemäße Klarlackschicht II wurde ebenfalls während 20 Minuten bei 140°C eingebrannt, so daß eine Trockenschichtdicke von 20 µm resultierte.

Die Oberflächeneigenschaften der resultierenden erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML des Beispiels 3 und der nicht erfindungsgemäßen
25 Mehrschichtlackierung des Vergleichsversuchs V3 wurden visuell und mit Hilfe der WaveScan-Methode beurteilt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 5. Sie belegen, daß die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung ML eine hervorragende Oberfläche aufweist, welche im wesentlichen frei von groben und feinen Strukturen ist.

Tabelle 5: Verlaufseigenschaften (vertikal) der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML des Beispiels 3 und der Mehrschichtlackierung des Vergleichsversuchs V3

5	Beispiel 3	Vergleichsvers. 3
Verlauf (visuell)	sehr glatte Oberfläche	Oberfläche sehr unruhig
10	Verlauf (meßtechn.) ^{a)}	
	Wavescan/longwave	1.3
	Wavescan/shortwave	12.7
		8.8

15

a) Meßgerät: Fa. Byk/Gardner - Wave scan plus

**Beschichtungsstoff und seine Verwendung zur Herstellung hochkratzfester
mehrschichtiger Klarlackierungen**

Patentansprüche

5

1. Thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtpbarer
Beschichtungsstoff, enthaltend

10

A) mindestens ein Bindemittel mit mindestens zwei funktionellen
Gruppen (a1), welche mit komplementären funktionellen Gruppen (b1)
im Vernetzungsmittel (B) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen
können, und

15

B) mindestens ein Vernetzungsmittel mit mindestens zwei funktionellen
Gruppen (b1), welche mit den komplementären funktionellen Gruppen
(a1) im Bindemittel (A) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen
können,

20

sowie gegebenenfalls enthaltend

25

C) mindestens einen Bestandteil, welcher mit aktinischer Strahlung
vernetzbar ist,

D) mindestens einen Photoinitiator,

E) mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung,

F) mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch
härtpbaren Reaktivverdünner;

G) mindestens ein Lackadditiv und/oder

H) mindestens ein organisches Lösemittel,

5

dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Bindemittel (A) mindestens ein olefinisch ungesättigtes Polysiloxanmakromonomer, welches im statistischen Mittel mindestens 3,0 Doppelbindungen pro Molekül aufweist, einpolymerisiert enthält.

10

2. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxanmakromonomer im statistischen Mittel mindestens 4,0, besonders bevorzugt mindestens 5,0 und insbesondere mindestens 5,5 Doppelbindungen pro Molekül aufweist.

15

3. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxanmakromonomer im statistischen Mittel bis zu 10,5, vorzugsweise 9,0, besonders bevorzugt 8,5 und insbesondere 8,0 Doppelbindungen pro Molekül aufweist.

20

4. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxanmakromonomer im statistischen Mittel 5,5 bis 6,5, insbesondere 6,0, Doppelbindungen pro Molekül enthält.

25

5. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxanmakromonomer ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 500 bis 100.000, bevorzugt von 1.000 bis 50.000, besonders bevorzugt 2.000 bis 30.000 und insbesondere 2.500 bis 20.000 Dalton aufweist.

6. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxanmakromonomer dreidimensional vernetzt vorliegt.
- 5
7. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polysiloxanmakromonomer um ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkyl-Aryl-, Alkyl-Cycloalkyl-, Cycloalkyl-Aryl- oder Arylsiloxanharz handelt.
- 10
8. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylreste 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5 und insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome, die Cycloalkylreste 3 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 8 und insbesondere 5 bis 7 Kohlenstoffatome und die Arylreste 6 bis 12 und insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten.
- 15
9. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 6 oder 7, durch gekennzeichnet, daß es sich um ein Alkylsiloxanharz, insbesondere um ein Methylsiloxanharz, handelt.
- 20
10. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxanmakromonomer als Gruppen mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen Acryl-, Methacryl-, Ethacryl-, Vinyl-, Allyl- und/oder Crotonylgruppen, besonders bevorzugt Acryl-, Methacryl- und Vinylgruppen und insbesondere Acrylgruppen enthält.
- 25
11. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der Bindemittel (A) bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zum 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-% und

insbesondere bis zu 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Bindemittel (A), mindestens eines Polysiloxanmakromonomeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 einpolymerisiert enthält.

- 5 12. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der Bindemittel (A) mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,08 Gew.-% und insbesondere mindestens 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Bindemittel (A), mindestens eines
10 Polysiloxanmakromonomeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 einpolymerisiert enthält.
13. Mehrschichtige Klarlackierung KL für ein grundiertes oder ungrundiertes
15 Substrat, herstellbar, indem man
- (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert und
20
- (1.1) partiell oder
(1.2) vollständig
aushärtet und
25
- (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff II auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert,

(3) wonach man

(3.1) die Klarlackschichten I und II gemeinsam oder

(3.2) die Klarlackschicht II alleine

5

thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung aushärtet,

dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff II und/oder der Beschichtungsstoff I, insbesondere der Beschichtungsstoff II, ein
10 Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 ist.

14. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Klarlackierung KL auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat, bei dem man

15 (1) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche des Substrats appliziert und

(1.1) partiell oder

20 (1.2) vollständig

aushärtet und

25 (2) eine weitere Klarlackschicht II aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff II auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert,

(3) wonach man

- (3.1) die Klarlackschichten I und II gemeinsam oder
- (3.2) die Klarlackschicht II alleine

thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung aushärtet,

5

dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff II und/oder der Beschichtungsstoff I, insbesondere der Beschichtungsstoff II, ein Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 ist.

- 10 15. Farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung ML für ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat, herstellbar, indem man

- 15 (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,

- 20 (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislackschicht III appliziert und

- (2.1) für sich alleine partiell,
- (2.2) gemeinsam mit der Basislackschicht III partiell oder
- (2.3) gemeinsam mit der Basislackschicht III vollständig

25

thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung aushärtet und

- (3) eine weitere Klarlackschicht II aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff II auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert,
- 5 (4) wonach man
- (4.1) die Klarlackschichten I und II sowie die Basislackschicht III gemeinsam oder
- (4.2) die Klarlackschicht II alleine
- 10 thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung aushärtet,
- dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff II und/oder der Beschichtungsstoff I, insbesondere der Beschichtungsstoff II, ein
- 15 Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 ist.
16. Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung ML auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat, bei dem man
- 20
- (1) mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht III aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff III auf die Oberfläche des Substrats appliziert und, ohne auszuhärten, trocknet,
- 25
- (2) mindestens eine Klarlackschicht I aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff I auf die Oberfläche der Basislackschicht III appliziert und

- (2.1) für sich alleine partiell,
(2.2) gemeinsam mit der Basislackschicht III partiell oder
(2.3) gemeinsam mit der Basislackschicht III vollständig
- 5 thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung aushärtet
und
- (3) eine weitere Klarlackschicht II aus einem thermisch sowie
gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff
10 II auf die Oberfläche der Klarlackschicht(en) I appliziert,
- (4) wonach man
- (4.1) die Klarlackschichten I und II sowie die Basislackschicht III
15 gemeinsam oder
(4.2) die Klarlackschicht II alleine
- thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung aushärtet,
- 20 dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff II und/oder der
Beschichtungsstoff I, insbesondere der Beschichtungsstoff II, ein
Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 ist.
17. Verwendung des Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11,
25 der Klarlackierung KL gemäß Anspruch 12, der gemäß Anspruch 13
hergestellten Klarlackierung KL, der Mehrschichtlackierung ML gemäß
Anspruch 14 und der gemäß Anspruch 15 hergestellten
Mehrschichtlackierung in der Automobilerst- und -reparaturlackierung, der

industriellen Lackierung, inclusive Coil Coating und Container Coating, der Kunststofflackierung und der Möbellackierung.

- 5 18. Grundierte oder ungrundierte Substrate, enthaltend mindestens eine Klarlackierung KL gemäß Anspruch 12, eine gemäß Anspruch 13 hergestellte Klarlackierung KL, eine Mehrschichtlackierung ML gemäß Anspruch 14 und/oder eine gemäß Anspruch 15 hergestellte Mehrschichtlackierung ML.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D151/08 C09D183/10 C09D143/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 00 50178 A (BAUMGART HUBERT ; FARWICK THOMAS (DE); BASF COATINGS AG (DE); ROECK) 31 August 2000 (2000-08-31) claims 1,11,12 page 15, line 8 page 15, line 14 - line 19 ---	1
P, X	WO 00 26309 A (POTH ULRICH ; BAUMGART HUBERT (DE); FARWICK THOMAS (DE); ZUMBRINK A) 11 May 2000 (2000-05-11) claims 1-9 page 9, line 9 - line 16 page 12, line 13 - page 13, line 4 page 14, line 14 - page 15, line 23 --- -/--	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 2000

Date of mailing of the international search report

29/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07990

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 38490 A (BASF LACKE & FARBEN ;BRUENNEMANN MICHAEL (DE); BORGHOLTE HARALD (D) 5 December 1996 (1996-12-05) claims 1-11 -----	1
A	EP 0 284 679 A (DU PONT) 5 October 1988 (1988-10-05) claims 1-18 -----	1
A	US 4 873 298 A (RYNTZ ROSE A) 10 October 1989 (1989-10-10) claims 1-24 -----	1
A	US 4 766 185 A (RYNTZ ROSE A ET AL) 23 August 1988 (1988-08-23) claims 1-26 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07990

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0050178 A	31-08-2000	DE 19908001 A AU 2441100 A	31-08-2000 14-09-2000
WO 0026309 A	11-05-2000	DE 19857465 A	04-05-2000
WO 9638490 A	05-12-1996	DE 19519807 A AT 185359 T AU 710473 B AU 5899996 A BR 9608690 A DE 59603288 D EP 0828776 A ES 2140094 T JP 11505881 T US 6001947 A	13-02-1997 15-10-1999 23-09-1999 18-12-1996 06-07-1999 11-11-1999 18-03-1998 16-02-2000 25-05-1999 14-12-1999
EP 0284679 A	05-10-1988	US 4673718 A	16-06-1987
US 4873298 A	10-10-1989	NONE	
US 4766185 A	23-08-1988	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07990

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D151/08 C09D183/10 C09D143/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 00 50178 A (BAUMGART HUBERT ; FARWICK THOMAS (DE); BASF COATINGS AG (DE); ROECK) 31. August 2000 (2000-08-31) Ansprüche 1,11,12 Seite 15, Zeile 8 Seite 15, Zeile 14 - Zeile 19 ---	1
P,X	WO 00 26309 A (POTH ULRICH ; BAUMGART HUBERT (DE); FARWICK THOMAS (DE); ZUMBRINK A) 11. Mai 2000 (2000-05-11) Ansprüche 1-9 Seite 9, Zeile 9 - Zeile 16 Seite 12, Zeile 13 -Seite 13, Zeile 4 Seite 14, Zeile 14 -Seite 15, Zeile 23 --- -/--	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Depijper, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/07990

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 38490 A (BASF LACKE & FARBEN ;BRUENNEMANN MICHAEL (DE); BORGHOLTE HARALD (D) 5. Dezember 1996 (1996-12-05) Ansprüche 1-11 ---	1
A	EP 0 284 679 A (DU PONT) 5. Oktober 1988 (1988-10-05) Ansprüche 1-18 ---	1
A	US 4 873 298 A (RYNTZ ROSE A) 10. Oktober 1989 (1989-10-10) Ansprüche 1-24 ---	1
A	US 4 766 185 A (RYNTZ ROSE A ET AL) 23. August 1988 (1988-08-23) Ansprüche 1-26 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/07990

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0050178 A	31-08-2000	DE 19908001 A AU 2441100 A	31-08-2000 14-09-2000
WO 0026309 A	11-05-2000	DE 19857465 A	04-05-2000
WO 9638490 A	05-12-1996	DE 19519807 A AT 185359 T AU 710473 B AU 5899996 A BR 9608690 A DE 59603288 D EP 0828776 A ES 2140094 T JP 11505881 T US 6001947 A	13-02-1997 15-10-1999 23-09-1999 18-12-1996 06-07-1999 11-11-1999 18-03-1998 16-02-2000 25-05-1999 14-12-1999
EP 0284679 A	05-10-1988	US 4673718 A	16-06-1987
US 4873298 A	10-10-1989	KEINE	
US 4766185 A	23-08-1988	KEINE	